

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-233901

(43)Date of publication of application : 21.08.1992

(51)Int.Cl.

C08B 31/18
C09K 3/00
C11D 3/22
C12P 19/14

(21)Application number : 03-197712

(71)Applicant : FERTEC FERRUZZI RIC & TECNOL
SARL

(22)Date of filing : 07.08.1991

(72)Inventor : BRUSSANI GIANFRANCO
SANTACESARIA ELIO
GELOSA DAVINO

(30)Priority

Priority number : 90 67636 Priority date : 13.08.1990 Priority country : IT

(54) CALCIUM-SEQUESTERING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a calcium-sequestering agent exhibiting a good biodegradability and a high sequestering capability and useful as a builder for detergents.

CONSTITUTION: This agent is a mixture which contains oxidized glucosidic oligomers contg. at least 60 wt.% glucosidic oligomers having a degree of polymn. of 2-10 which can be produced by the hydrolytic demolition of starches and/or dextrin with endoenzymes and the oxidation of the enzymatic hydrolytic demolition product with an oxidizing agent selected from hypochlorites and periodates in association with a chlorite.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-233901

(43) 公開日 平成4年(1992)8月21日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 8 B 31/18		7624-4C		
C 0 9 K 3/00	1 0 8	8049-4H		
C 1 1 D 3/22		7814-4H		
C 1 2 P 19/14		Z 8214-4B		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-197712	(71) 出願人	591180141 フェルテック・フェルツツイ・リチエル カ・エ・テクノロジー・ソシエタ・ア・レ スポンサビリタ・リミタータ FERTEC-FERRUZZI RIC ERCA E TECNOLOGIA S OCIETA A RESPONSABI LITA LIMITATA イタリア48100ラベンナ、ピア・トレディ チエジモ・ジューニョ8番
(22) 出願日	平成3年(1991)8月7日	(74) 代理人	弁理士 青山 泰 (外1名)
(31) 優先権主張番号	6 7 6 3 6 A 9 0		
(32) 優先日	1990年8月13日		
(33) 優先権主張国	イタリア (1 T)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルシウム封鎖剤

(57) 【要約】

【目的】 良好な生分解性を示すと共に、高い封鎖能を示す洗剤用ビルダーとして有用な物質を提供する。

【構成】 デンプンおよび/またはデキストリンを適量内酵素を用いて加水分解させ、該加水分解生成物を次亜塩素酸塩および過ヨウ素酸塩から選択される酸化剤と亜塩素酸塩を用いて酸化させることによって調製される重合度2～10のグルコシドオリゴマーを少なくとも60重量%含有する酸化グルコシドオリゴマー含有混合物。

(2)

特開平4-233901

【特許請求の範囲】

【請求項1】 デンプンおよび/またはデキストリンを細胞内酵素を用いて加水分解させ、該加水分解生成物を次亜塩素酸塩および過ヨウ素酸塩から選択される酸化剤と亜塩素酸塩を用いて酸化させることによって調製される重合度2～10のグルコシドオリゴマーを少なくとも60重量%含有することを特徴とする酸化グルコシドオリゴマー含有混合物。

【請求項2】 重合度2～10、好ましくは2～8のグルコシドオリゴマーを少なくとも75重量%含有する請求項1記載の混合物。

【請求項3】 次亜塩素酸塩を用いる加水分解生成物の酸化を、グルコシドユニット1モルあたり、次亜塩素酸塩を3～6モル用いておこなう請求項2記載の混合物。

【請求項4】 洗剤用ビルダーとしての請求項1～3いずれかに記載の混合物の使用。

【請求項5】 重合度2～10、好ましくは2～8の酸化グルコシドオリゴマーおよびそれらの混合物の洗剤用ビルダーとしての使用。

【請求項6】 オリゴマーが、次亜塩素酸塩および過ヨウ素酸塩から選択される酸化剤で酸化されたマルトースおよびその2量体、3量体および4量体から成る群から選択される化合物である請求項5記載の使用。

【請求項7】 デンプンおよび/またはデキストリンを細胞内酵素を用いて加水分解させて得られる重合度2～10のオリゴマーを少なくとも60重量%含有する混合物を、次亜塩素酸塩もしくは過ヨウ素酸塩と亜塩素酸塩を用いて酸化することを特徴とする、洗剤用ビルダーとして有用な酸化グルコシドオリゴマー混合物の製造方法。

【請求項8】 加水分解生成物が、重合度2～8のオリゴマーを少なくとも75重量%含有する請求項7記載の方法。

【請求項9】 酸化反応を、次亜塩素酸塩ナトリウムを用い、pH8～10、温度0～20℃、好ましくは15～20℃においておこなう請求項7または8記載の方法。

【請求項10】 重合度2～10、好ましくは2～8の酸化グルコシドオリゴマーもしくはこれらの混合物を有効ビルダーとして含有する洗剤組成物。

【請求項11】 請求項1～3いずれかに記載の酸化グルコシドオリゴマー混合物を含有する洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、酸化炭水化合物を含有するカルシウム封鎖剤、その製造方法および洗剤用ビルダーとしてのその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 トリポリフォスフェート(STPP)は洗剤用ビルダーとして多年にわたって使用されてきたが、

水の富栄養化をもたらすために、多くの国々においてはその使用が規制されるようになっていた。このため、STPPの作用を完全もしくは部分的に代替し得る新規な洗剤組成物ビルダーを開発するための研究が徹底的におこなわれた。このようなビルダーはカルシウムやマグネシウムに対して好適な封鎖能を示すだけでなく、生分解性で毒性がなく、低コストでなければならない。

【0003】 これに関しては、ダイヤモンドグロー(M. Diamantoglu)らによる「界面活性洗剤(Tenside Detergents)」第14巻、第5頁(1977年)(参考文献1)およびドイツ特許出願DE-A-24 36 843号明細書(参考文献2)には、デンプン、セルロースまたはこれらの酸化生成物が提案され、これらの封鎖特性が記載されている。次亜塩素酸塩または過ヨウ素酸塩を用いて処理した後、亜塩素酸塩を用いて処理して得られる酸化生成物は、多くのカネボキシル基を有するので、高い封鎖能を示す。しかしながら、これらの物質の酸化度が高くなればなるほど、生分解性が低下する。

【0004】 ニューヴェンヒュイツェン(N. S. Nieuwenhuizen)らによるJAOCS、第60巻、第1頁および第44頁(1983年)(参考文献3)およびクルチュフィールド(M. M. Crutchfield)らによるJAOCS、第55巻、第58頁(1978年)(参考文献4)に記載されているように、分子量の低下に伴って生分解性が高くなるが、封鎖能は悪化する。参考文献1には、ポリカルボキシレートが生分解性は、これらの分子量の低下に伴って高くなることが確認されており、また、木材やセルロースの酸化生成物の方がデンプンの酸化物よりも分解されやすいという明らかな矛盾を、該酸化反応が不均一相でおこなわれ、溶液中で得られる酸化生成物は連鎖分解(chain-demolition process)によって生じるという事実によって説明している。

【0005】 しかしながら、デンプンは均一相において反応試薬の攻撃を受けるので、未反応のまま残る。また、その酸化生成物は良好な封鎖能を示すが、生分解性は悪い。さらに、参考文献1には、マルトデキストリン類が完全な生分解性を有することが記載されているが、これらが封鎖能を有するかどうかに関するデータは示されていない。この理由は、該文献の序論における記載、即ち、低分子量のポリカルボキシル化合物は低い封鎖能を有するという記載に暗示的に示されている。

【0006】 驚くべきことには、この発明の基礎となった本発明者の研究によれば、次のことが判明した。即ち、デンプンとデキストリンの低分子量加水分解生成物を個別に、または混合物の状態で酸化してカルボキシル基を分子構造中に導入することによって、良好な生分解性を示すと共に、デンプンまたはデキストリンの酸化によって得られる生成物よりも高い封鎖能を示す化合物が得られた。

【0007】

(3)

特開平4-233901

3

【発明が解決しようとする課題】この発明は、良好な生分解性を示すと共に、高い封鎖能を示す洗剤用ビルダーとして有用な物質を提供するためになされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ちこの発明は、重合度2~10、好ましくは2~8の酸化グルコシドオリゴマーおよびこれらの混合物の洗剤用ビルダーとしての使用に関する。

【0009】上記のオリゴマーには、デンプンおよび/またはデキストリンの加水分解生成物およびマルトース、マルトースの2量体、3量体および4量体を酸化、好ましくは次亜塩素酸塩および/または過ヨウ素酸塩並びに亜塩素酸塩を用いて酸化した化合物が包含される。

【0010】この発明の好ましい態様によれば、デンプンおよび/またはデキストリンを細胞内酵素を用いて加水分解させ、該加水分解生成物を次亜塩素酸塩および過ヨウ素酸塩から選択される酸化剤と亜塩素酸塩を用いて酸化させることによって調製される重合度2~10、好ましくは2~8のグルコシドオリゴマーを少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも75重量%含有する混合物を洗剤用ビルダーとして使用する。このようにして調製される混合物も本発明に含まれる。

【0011】上記の酸化反応は、次亜塩素酸ナトリウムを、酸化処理に付す生成物のグルコシドユニットあたり3~6モル使用しておこなうのが好ましい。この酸化反応は、pH8~10、温度0~20℃、好ましくは15~20℃の条件下でおこなうのが好ましい。上記混合物の製造法も本発明に含まれる。

【0012】

【実施例】本発明を以下の実施例によってさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1:加水分解

デンプンとデキストリンの加水分解は同じ方法でおこなった。デキストリン30gを40~45℃の過水500cc中において完全に溶解するまで加熱し、次いで該溶液に、0.1MKClおよび0.01M酢酸カリウム含有溶液125ccを添加した。この溶液のpHは6であった。枯草菌90mgをこの溶液に添加し、該混合物を45℃で4時間反応させた後、周囲温度に10時間放置した。

【0013】実施例2:NaClOを用いる酸化

炭水化物10gを水55ccに溶解または懸濁させ、次いで塩素を8~13重量%含有する次亜塩素酸ナトリウム溶液10ccを添加した。この系のpHは濃塩酸を用いて8に調整し、該pH値は、次亜塩素酸塩を最初の濃度に基づき全量が200~300ccになるまで連続的に添加することによって維持し、これによって、次亜塩素酸塩の使用量を、グルコシドユニット1モルあたり3~

4

6モルに調整した。

【0014】次亜塩素酸塩添加後、過水酸化ナトリウムを添加することによってpH値を一定に保った。温度は15~20℃に保った。残存塩素量が無視できる量になった時点で反応を停止させた。反応時間は基質のタイプに応じて変化させたが、反応溶液はいずれの場合も、温度を15~20℃に保った状態で24時間放置した。酸化された試料は、デンプンとデキストリンの場合には、アルコールを用いる二重沈殿法によって分離し、その他の場合には、ロータベーパー(rotavapor)中での蒸発によって分離した。低分子量の試料もアルコールによって沈殿させることができるが、収率が非常に悪かった。蒸発処理によって分離をおこなう場合には、塩化ナトリウムが相当量残存するが、塩化ナトリウムは、封鎖能試験や生分解性試験にはほとんど影響を及ぼさない。

【0015】実施例3:過ヨウ素酸塩と亜塩素酸塩を用いる酸化

この場合、デンプンもしくはデキストリン18gを、例えば水100ccに懸濁させ、化学量論量(30g)の過ヨウ素酸ナトリウムを水400ccに溶解させた溶液を添加した。系のpHは4に保った。この混合物を暗室中において、15~20℃で24時間反応させた後、溶液中の過ヨウ素酸塩の量を調べた。生成したジアルデヒドの沈殿は、アルコールもしくはアセトンを添加して促進させた。この沈殿物をアルコールもしくはアセトンを用いて洗浄した後、乾燥させた。この試料8gを、亜塩素酸ナトリウムを22.6g含有する溶液220ccに加え、該溶液に氷酢酸6.5ccをゆつくりと添加した。この混合物を15~20℃で24時間保持した後、窒素気流を用いて洗浄することによって残存する亜塩素酸塩を除去した。アルコールと水の2:1混合液を用いて沈殿処理をおこなった。得られた生成物を乾燥させ、封鎖能と生分解性の試験に供した。

【0016】実施例4:封鎖能の決定

封鎖能(PS)は、普通は、封鎖剤1gあたりの炭酸カルシウムの量で表示され、その値は、カルシウム塩溶液を用いる封鎖剤の濃度によって決定される。膜を偶えた電位差電極を用いて当量点を決定した。滴定は、カルシウムイオンの濃度が、炭酸塩中へのカルシウムイオンの溶解度0.0005モル/lになった時点で停止させた。あるいは、カルシウムを、例えば0.0025モル/l【ドイツ硬度:14°】含有する溶液に対する封鎖剤溶液の添加量を調べた。封鎖剤の連続的添加によってもたらされる水の硬度の低下を電位差電極を用いて追跡した。この後者の方法は、水中のカルシウム濃度を所望の値にするのに必要な封鎖剤の量を直接的に表示できる利点がある。

【0017】生分解性試験

以下の実施例においては、得られた生成物の簡易な生分解性を、欧州共同体の官報に記載されている法律L2

(4)

特開平4-233901

5

51(1984年9月19日発行のイタリア語版)に基づく密閉ボトル試験(closed-bottle test)によって調べた。

【0018】実施例5

実施例1に記載した酵素加水分解法を、スノーフレー*

グルコシドユニット	1	2	3	4	5	6	7
重量%	2.5	11.6	19.6	16.4	18.4	26.3	5.2

【0019】加水分解後、同じデキストリンは、グルコシドユニット7以下のオリゴマーを77重量%含有し、

グルコシドユニット	1	2	3	4	5	6	7
重量%	11	22.4	24.4	10.4	26.0	4.0	1.7

【0020】上述のようにして加水分解したデキストリン5gを、実施例2に記載の方法に従って、次亜塩素酸ナトリウムを用いて酸化した。この場合、グルコシドユニットに対する次亜塩素酸塩の量比は5に保った。酸化後、アルコールを用いて生成物を沈殿させた。沈殿物の収量は原料5gに対して2.8gであり、またその封鎖能PSは250であった。蒸発処理によって得られた生成物のPSは270であった。これらの生成物の生分解性は、いずれの場合も、密閉ボトル試験の28日後では53%であった。

【0021】実施例6

マルトリオリゼ5gを実施例2に記載の方法により、次亜塩素酸塩を用いて酸化した。この場合、グルコシドユニットに対する次亜塩素酸塩の量比は5に保った。最終的な溶液を2つに分割し、一方をアルコールを用いて沈殿させた後、乾燥処理に付すことにより、原料5gから生成物1.5gを得た。他方は蒸発乾燥処理に付した。後者の場合には、塩化物の量を予め決定しておくことによって、正確な封鎖能を求めた。得られた生成物のPSは、前者の場合は280であり、後者の場合は300であった。生成物の生分解性は非常に良好で、いずれの場合も、密閉ボトル試験の28日後では60%以上となった。

【0022】実施例7

マルトース5gを実施例6に記載の方法により、次亜*

成分	配合量(重量部)
ビルダー(実施例5記載の生成物)	100
LAS(類状アルキルスルフォネート)	9
セッケン	2
非イオン界面活性剤(HT11)	5
チトラ過ホウ酸塩(漂白剤)	20
ジシリケート	3
炭酸塩	10

上記組成物は抗再析出法(anti redeposition)と土壌除去効果(soil removal effect)を試みたところ、同じ有効量の上記成分並びに有効ビルダーとしてゼオライト、スルフェートおよびアクリル酸/マレイン酸を含有する通常の洗剤の場合と同じ結果が得られた。

6

*ク(Snowflake)1911型のデキストリンに適用した。HPLC分析によれば、このデキストリンは、グルコシドユニット7以下のオリゴマーを14重量%含有した。このフラクション中の分布は次の通りである：

また、このフラクション中の分布は次の通りである：

★塩素酸塩を用いて酸化した。2種の方法、即ち沈殿法(収量は原料5gに対して1g)および蒸発法によって2種の試料を得た。PSは、前者による試料の場合が320で、後者による試料の場合が340であった。生成物の生分解性はいずれの場合も良好で、密閉ボトル試験の28日後では60%以上となった。

【0023】比較例1

実施例2に記載の方法により、デンプンおよびスノーフレーク1911デキストリンの酸化をおこなった。この場合、グルコシドユニット1モルに対して次亜塩素酸塩を5モルの割合で用いた。デンプンを使用した場合、封鎖能約200を有する酸化デンプンを約10g得た。該生成物の生分解性は非常に悪く、密閉ボトル試験の28日後では8%であった。デキストリンの場合も、同様にして分離処理をおこなったところ、封鎖能225を有する酸化生成物が9.6g得られた。該生成物の生分解性は悪く、密閉ボトル試験の28日後では18%以下であった。本発明に使用するデンプンのうち好ましいものは、実質上アミロースとアミロペクチンから成る天然の野菜を原料とするデンプンである。

【0024】実施例8

アルコールを用いる沈殿法ではなく、直接的な蒸発法によって得られた実施例5記載の生成物を用いて洗剤組成物を以下の配合処方によって調整した：

配合量(重量部)
100
9
2
5
20
3
10

【0025】

【発明の効果】この発明に係る重合度2~10の酸化グルコシドオリゴマーは良好な生分解性を示すと共に、高い封鎖能を示すので洗剤用ビルダーとして有用である。

(5)

特開平4-233901

フロントページの続き

(72)発明者 ジャンフランコ・ブルツサーニ
イタリア13051ピエルラ (ベルチエルリ)、
ピア・ドン・カプリオ31番

(72)発明者 エリオ・サンタチエザリア
イタリア20139ミラノ、ピア・コドーニヨ
10番
(72)発明者 ダビノ・ジエローザ
イタリア20133ミラノ、ピアレ・ゴルジ76
番